

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-286369

(P2003-286369A)

(43)公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 21/00  
C 0 8 K 9/04  
C 0 9 C 1/28  
3/10

識別記号

F I  
C 0 8 L 21/00  
C 0 8 K 9/04  
C 0 9 C 1/28  
3/10

テーマコード(参考)  
4 J 0 0 2  
4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-91302(P2002-91302)

(22)出願日 平成14年3月28日 (2002.3.28)

(71)出願人 000003182  
株式会社トクヤマ  
山口県周南市御影町1番1号  
(72)発明者 渡辺 一孝  
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内  
(72)発明者 谷田部 修  
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内  
Fターム(参考) 4J002 AC001 AC081 DJ016 FB266  
4J037 AA18 CC06 EE03 FF15

(54)【発明の名称】 ゴムーシリカ複合粉末

(57)【要約】

【課題】生産性に優れ、シリカ含有SBR等のゴムを得る際に、混練時間を短縮でき、さらに、ゴム中のシリカの分散が良好で優れた引張強度・耐摩耗性を付与できるゴムーシリカ複合粉末を提供する。

【解決手段】アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤の混合液を噴霧乾燥して得られた複合粒子よりなり、振とうふるい法により測定される平均粒子径が50~500μmであることが好ましいゴムーシリカ複合粉末である。また、得られたゴムーシリカ複合粉末は、そのまま混練操作によりゴム組成物としても良いし、未充填ゴムと共に混練して、所望のシリカ濃度となるように調整されたゴム組成物としても良い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤の混合液を噴霧乾燥して得られた複合粒子となることを特徴とするゴムシリカ複合粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴムシリカ複合粉末に関し、詳しくは、シリカ含有SBR等のゴムを得る際に、混練時間を短縮でき、ゴム中のシリカの分散が良好で優れた引張強度・耐摩耗性を付与できるゴムシリカ複合粉末を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、シリカは各種ゴムの補強充填剤として広く使用されている。上記シリカのゴムへの配合は、一般に、バンバリーミキサー、オープントロール、ニーダー等の機械的混練装置を用いてシリカ粉末をゴム中に混練して充填する、いわゆる乾式法が広く行われている。

【0003】近年、シリカは、低燃費性と高グリップ性を両立させるために、カーボンブラックに替わる乗用車向けタイヤ用充填剤として注目されている。しかしながら、シリカは、親水性で強い自己凝集性をもっているため、疎水性であるカーボンブラックと比較して、一般的に疎水性であるゴム中へ良好に充填させることは容易でない。そのため、多段階での混練が必要であり、生産性が低下するばかりか、シリカの分散性が悪く、得られるゴム組成物の引張強度や耐摩耗性等の特性が十分に改善されないという欠点を有している。

【0004】上記の課題を解決するために、特開昭47-1090号公報には、水ガラスとゴムラテックスを混合し、次いで酸を用いてゴムを凝固させ、該凝固物をろ過、洗浄、乾燥することにより、シリカを充填してゴム組成物を得る方法が開示されている。

【0005】しかしながら、該凝固物の粒子径が小さいのでろ過に時間がかかり、また、シリカの含水率が大きいので乾燥時間を長くしなければならず、生産性が低いという問題がある。更に、乾燥後の形態が塊状であるために粉碎工程も必要となる。

【0006】また、特開2001-213971号公報、特開2001-253975号公報には、ゴムラテックスとシリカの水性懸濁液を混合し、酸や塩を用いてゴムを凝固させ、該凝固物をろ過、乾燥することにより、シリカを充填したゴム組成物を得る方法が提案されている。しかしながら、上記のゴム組成物の製造工程においても、ろ過および乾燥工程は長い時間を要し、生産性が低いという問題がある。

【0007】一方、米国特許5166227号には、ゴムラテックスとシリカを混合し、噴霧乾燥することによりゴムシリカ複合粉末を効率よく得る方法が開示され

ている。しかしながら、この方法により得られるゴムシリカ複合粉末を用いて得られるゴム組成物はシリカの分散性が不十分であり、引張強度・耐摩耗性等のゴム物性に改良の余地が残されていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、生産性に優れ、シリカ含有SBR等のゴムを得る際に混練時間を短縮でき、さらに、ゴム中のシリカの分散が良好で、優れた引張強度・耐摩耗性を有するゴム組成物を得ることができるゴムシリカ複合粉末を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決すべく銳意研究を行なってきた。その結果、アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤を混合することにより、カチオン性活性剤の作用によりゴムラテックス中のゴムとシリカとが均一な凝固体を形成し、かかる凝集体がミクロに分散した状態の混合液が得られ、上記混合液を噴霧乾燥することにより、ゴムにシリカが均一に分散した複合粒子が得られること、そして、このようにして得られた複合粒子となるゴムシリカ複合粉末は、該カチオン性活性剤を含まない前記混合液を噴霧乾燥して得られるゴムシリカ複合粉末に比して、これを使用して得られるゴム組成物のゴム物性を著しく向上せしめることができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス（以下、単にゴムラテックスともいう）、シリカ及びカチオン性活性剤の混合液を噴霧乾燥して得られた複合粒子となることを特徴とするゴムシリカ複合粉末（以下、単に複合粉末ともいう）である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明におけるゴムシリカ複合粉末は、アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤の混合液を噴霧乾燥して得られる複合粒子となる。

## 【0012】以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0013】本発明においてゴムラテックスは、アニオン系の乳化剤を使用して得られるゴムラテックスが使用される。具体的には、アニオン系の乳化剤で安定化された天然ゴムラテックス、またはアニオン系の乳化剤を用いた乳化重合により製造されるゴムラテックスが挙げられる。

【0014】上記アニオン系乳化剤としては、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸石鹼やロジン酸ナトリウム等のロジン酸石鹼が代表的である。

【0015】また、ゴムラテックス中のゴム成分を具体的に例示すると、天然ゴム（NR）ラテックス、イソブレンゴム（IR）ラテックス、ブタジエンゴム（BR）

ラテックス、ステレンブタジエンゴム（SBR）ラテックス、クロロブレンゴムラテックス、ブチルゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス等があげられ、タイヤ用途に用いる場合においては、SBR系のゴムラテックスを用いることが好適である。

【0016】本発明において、ゴムラテックスとしては、乳化重合により製造されるゴムラテックスが好ましい。

【0017】また、ゴムラテックスとして、アミノ基、エポキシ基等の官能基を導入した変性ゴムラテックスを用いることができる。

【0018】更に、ゴムラテックス中にプロセスオイルを混合した油展系のゴムラテックスを用いることもできる。

【0019】本発明において使用されるゴムラテックスにおいて、ゴム成分の含量は特に制限されず、シリカやカチオン性活性剤との混合量等に応じて、噴霧乾燥に適当な固体分濃度となるように適宜調節すれば良い。通常は、ゴム成分の含量が10～30重量%の範囲のものが好適である。

【0020】本発明において用いられるシリカは、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、ゾルーゲル法シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。

【0021】一般に、上記乾式シリカは、四塩化珪素を酸水素炎中で燃焼させて得ることができ、また、湿式シリカは、珪酸ソーダを鉛酸で中和することによって得られる沈殿状シリカ（沈殿法シリカ）、あるいは、ゲル状シリカ（ゲル法シリカ）が代表的である。さらに、ゾルーゲル法シリカは、テトラエメキシシランやテトラエトキシシラン等の珪素アルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得ることができる。

【0022】上記シリカのうち、本発明においては、生産性に優れる湿式法シリカ、中でも沈殿法シリカを用いるのが好ましい。また、珪酸ソーダの中和に使用する鉛酸の一部もしくは全部として硫酸アルミニウムを用いて中和反応せしめて得られる金属塩を多く含有した沈殿法シリカも用いることができる。

【0023】上記シリカをゴム用充填剤として用いることを勘案すると、比表面積が50～500m<sup>2</sup>/g、吸油量が100～400cm<sup>3</sup>/100gであるものが好適に使用される。

【0024】なお、本発明において、比表面積および吸油量は、後述する実施例に示す方法によって測定した値である。

【0025】本発明で用いられるシリカは、ゴムラテックス、あるいはカチオン性活性剤と混合する前に、湿式法、乾式等、公知の処理方法を用いて、公知のシランカップリング剤で処理しても良い。また、後述するゴムラ

テックス、カチオン性活性剤との混合液を調整する際、該シランカップリング剤を添加して処理することも可能である。

【0026】本発明で用いられるカチオン性活性剤は、水に溶解させた際に、活性イオンが陽イオンとなる化合物が何等制限なく使用される。例えば、1～4級アンモニウム塩基を有する化合物が代表的である。また、上記活性イオンが塩を構成するアニオンとしては、塩素イオン、臭素イオンが一般的である。

【0027】カチオン性活性剤としては、一つの分子中にラウリル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基等のアルキル基を疎水基として有し、1～4級のアンモニウム塩を親水基として有したカチオン性界面活性剤、高分子の主鎖に上記親水基を含む、あるいは上記親水基が分岐した構造を有するカチオン性高分子などが好適である。

【0028】カチオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルアンモニウム塩、アルキルメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルエチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、さらに、トリエタノールアミン・ジ脂肪酸エステル4級塩、N-ヒドロキシエチル-N-メチル-プロパンジアミンの脂肪酸モノエステルモノアミドの塩等があげられる。これらのうち、アルキルジメチルアンモニウム塩等のアルキル3級アンモニウム塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等の4級のアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

【0029】また、カチオン性高分子としては、例えば、上記の親水基を有するモノマーを重合したものが挙げられ、3級および4級のアンモニウム塩を親水基として有するモノマーを重合して得られるものが好適に使用される。また、1～3級のアミン基を有するモノマーを重合したものでも良い。即ち、これらは酸性の水溶液に溶解させることで、アミン基がアンモニウム塩基となり、カチオン性高分子として作用する。さらに、上記した効果を阻害しない範囲で、その他のモノマーと共に重合したものでも良い。

【0030】カチオン性高分子を具体的に例示すると、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリビニルビリジン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアミノアルキルアクリレート、ポリアミノアルキルメタアクリレート、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリエボキシアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、ジアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジアンジアミド縮合物等の高分子及びこれらのアンモニウム塩、更に、ポリジアリルジ

50

メチルアンモニウムクロライド、ポリビニルピリジニウムクロライド、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0031】これらのうち、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリエポキシアミンおよびそのアンモニウム塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニルピリジニウムクロライドが好ましい。また、上記カチオン性高分子の平均分子量は、3,000~1,000,000であることが好ましい。

【0032】本発明において、混合液は、ゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤を混合することによって得ることができる。その調整方法は特に制限されるものではないが、代表的な調整方法を例示すれば、下記の方法が挙げられる。

(1) ゴムラテックスとシリカとを混合後、カチオン性活性剤をそのまま/あるいは水溶液として混合する方法、または、カチオン性活性剤の水溶液にゴムラテックスとシリカの混合液を混合する方法。

(2) シリカとカチオン性活性剤とを水中で混合後これにゴムラテックスを混合する方法、または、ゴムラテックスにシリカとカチオン性活性剤とを水中で混合した水溶液を混合する方法。

(3) ゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤を同時に混合する方法。

【0033】前記したように、本発明において、ゴムラテックスは、アニオン系乳化剤で安定化されているため、カチオン性活性剤を混合するとゴムの一部あるいは全部がシリカと共に凝固する。

【0034】従って、本発明においては、上記(1)、(2)の方法が、ゴムを凝固させる際に、均一なゴムとシリカの複合体がより得られ易いため好ましく、上記(2)の方法が、シリカ表面でゴムが選択的に凝固するため最も好ましい。

【0035】本発明においては、上記ゴムラテックスの凝固割合は特に制限されるものではないが、ゴムラテックス中のゴム成分の60重量%以上が凝固するように、カチオン性活性剤の添加量を調整することが好ましく、70重量%以上、更には、80重量%以上を凝固させるようにカチオン性活性剤の添加量を調整することが最も好ましい。

【0036】具体的には、カチオン性活性剤の使用量は、ゴムラテックス中のゴム成分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5重量部~20重量部、より好ましくは1.0重量部~20重量部配合することが好ましい。

【0037】なお、上記凝固割合は、予め混合液調整前のゴムラテックス濃度より、サンプル混合液中の総ゴム重量を算出しておき、次いで、混合液を定量ろ紙によりろ過し、該汎紙を通過してろ液中に存在するゴムラテッ

クスのゴム重量を測定し、前記総ゴム重量に対する割合として求めることができる。

【0038】本発明において得られるゴム-シリカ複合粉末が、従来のゴムラテックスとシリカを単に噴霧乾燥して得られるものと比較して優れた引張強度・耐摩耗性を付与できるのは、上記したように噴霧乾燥する前の混合液中でゴムがシリカと共に凝固せしめていることが大きな要因であると考えられる。

【0039】本発明において、上記の混合を行う場合、10混合方法は特に制限されるものではなく、プロペラ、ディスパー、ホモジナイザー等の一般的な分散装置を用いて混合する方法が採用される。

【0040】本発明で用いるシリカは、そのまま用いても良いし、水性懸濁液として使用しても良いが、水性懸濁液として使用するのが好ましい。即ち、水性懸濁液とすることにより、シリカのゴムラテックスへの分散が容易になるだけではなく、シリカの平均粒子径の調整も容易となる。該水性懸濁液中のシリカ濃度は、通常は、1~30重量%のものが好適に使用される。

【0041】上記シリカの水性懸濁液の製造において、湿式シリカを用いる場合、生成したシリカを、乾燥工程を経ていないスラリー状あるいは湿ケーク状で得、これを使用して上記水性懸濁液を調整することが好ましい。即ち、乾燥工程を経ないことにより、乾燥時の乾燥収縮による自己凝集による分散不良のデメリットを避けることができる。

【0042】本発明において、ゴムラテックス、シリカ、カチオン性活性剤とを混合する際の温度、pHは特に制限されない。例えば、上記温度は10°C~80°Cが30一般的であり、上記pHは、カチオン性活性剤の性状を考慮しながら適宜選択すれば良い。

【0043】本発明の混合液の調製に際しては、前記凝固割合を調整するため、硫酸等の酸や食塩等を併用して添加することもできる。また、混合後のpHについても、硫酸等の酸を添加してpHを7以下に調整することができる。

【0044】本発明において、ゴムラテックスへのシリカの配合量は、特に限定されるものではなく、目的とする用途に応じて適宜決定されれば良い。例えば、ゴムラテックス中のゴム成分100重量部に対して、シリカ50~500重量部、好ましくは100~400重量部、最も好ましくは150~300重量部である。

【0045】本発明において用いられるシリカの平均粒子径は、特に限定されないが、得られるシリカ充填ゴムの強度、硬度等の物性を勘案すれば、0.1~50 μmの範囲に調整されることが好ましい。即ち、平均粒子径を0.1 μm以上にすることにより、シリカの自己凝集性による分散不良を防ぐことができ、得られるゴムの硬度が良好になる。

【0046】一方、平均粒子径を50 μm以下とするこ

とにより、得られるシリカ充填ゴム中のシリカの分散が良好となり、高い強度を有するシリカ充填ゴムを得ることができる。なお、前記シリカの平均粒子径は、レーザー回折／散乱法を用いて測定した値である。

【0047】特に、得られるゴム-シリカ複合粉末ををタイヤ用途に使用する場合、上記シリカの平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0048】上記シリカの平均粒子径は、ボールミル、ミクロミル、ジェットミル等を用いて粉碎する乾式粉碎法、水性懸濁液中でホモジナイザー、コロイドミル、高圧ホモジナイザー等を用いて粉碎する湿式粉碎法により、調整することができる。

【0049】また、シリカの平均粒子径の調整時期は何等制限されないが、ゴムラテックスあるいはカチオン性活性剤と混合する前に調整しても良いし、ゴムラテックスあるいはカチオン性活性剤と混合した後に調整しても良い。各分散機を用いる条件についても何等制限はなく、目的とする平均粒子径が得られるように適宜調整すれば良い。

【0050】本発明において、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、カーボンブラック等の充填剤、老化防止剤、活性剤、可塑剤等の添加剤を適宜配合しても良い。

【0051】本発明において、上記シリカ、ゴムラテックス及びカチオン性活性剤の混合液は、公知の噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥され、本発明にかかる複合粒子となるゴム-シリカ複合粉末を得ることができる。

【0052】また、上記混合液は噴霧乾燥する前に、ろ過、洗浄、湿ケークとし該湿ケークを水に分散させたものを使用しても良い。

【0053】上記噴霧乾燥方式としては、ノズル式、ディスク式等をあげることができるが、ノズル式の噴霧乾燥機の場合、噴霧ノズル径をコントロールすることにより、粒子径をコントロールすることができるため、好適である。

【0054】また、本発明のゴム-シリカ複合粉体の粒子径は、噴霧乾燥する上記混合液の固形分濃度により調整することができる。所望の粒子径を有するゴム-シリカ複合粉末を得るために、例えば、上記混合液の固形分濃度が $80\text{ g}/1\sim 250\text{ g}/1$ となるように、該混合液を希釈あるいは濃縮することによって調整することができる。

【0055】噴霧乾燥条件は、使用される噴霧乾燥機の大きさや種類、混合液中の固形分濃度、粘度、流量などによって適宜選択すれば良いが、乾燥温度は $50^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、十分乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定するのが望ましい。

【0056】例えば、乾燥機入り口熱風温度 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ とし、出口熱風温度 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ になるよ

うに、該混合液の供給量を調整すれば良い。

【0057】また、混合液が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気；窒素、炭酸ガス等の不活性ガスなどを加熱した各種気流が一般に用いられる。しかし、得られるゴム-シリカ複合粉末中のゴム劣化、粉じん爆発の危険性を考慮すると、ゴム量が多い場合、空気は避けることが好ましく、不活性ガスにより酸素濃度が $8\text{ 容量\%}$ 以下、好ましくは、 $5\text{ 容量\%}$ 以下になるように酸素濃度を低くしたガス雰囲気下が好ましい。最も好ましいのは、前記不活性ガス雰囲気下で行う態様である。

【0058】さらに、上記乾燥ガスには、未反応のスチレンモノマーを含有している可能性があるため、燃焼法や活性炭吸着法により処理した後に、乾燥ガスの一部を循環して使用することもできる。

【0059】本発明のゴム-シリカ複合粉末は、その複合粒子を電子顕微鏡により観察すると、カチオン性活性剤を含有しない従来の複合粒子の表面に比して、前記ゴムとシリカとの共凝固によるものと思われる顕著な凹凸が見られるという特徴を有する。

【0060】上記の方法により得られた複合粒子となる本発明のゴム-シリカ複合粉末の粒子径は特に制限されないが、振とうふるい法による平均粒子径が $50\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の球状のものが好ましい。

【0061】また、ハンドリング性を向上させるために、上記ゴム-シリカ複合粉末を押し出し造粒機、コンパクター等を用いて、造粒体に成形して使用することもできる。

【0062】本発明の方法により得られたゴム-シリカ複合粉末は、そのまま混練操作によりゴム組成物としても良いし、未充填ゴムと共に混練して、所望のシリカ濃度となるように調整されたゴム組成物としても良い。

【0063】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

【0064】(1) 平均粒子径

A) シリカ

40 光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター社製、コールターLS-230）を用いて体積基準中位径を測定し、この値を平均粒子径として採用した。

【0065】B) シリカ-ゴム複合粉末

振とうふるい機（田中化学機械社製）を用いて $500\text{, }300\text{, }212\text{, }150\text{, }106\text{, }53\text{, }45\text{, }25\text{ }\mu\text{m}$ 網目のふるい（JIS Z8801）をセットし、試料 $20\text{ g}$ を入れて7分間振動した後、各ふるい上の試料重量を測定し、ふるい上のふるい上残存率が重量積算で $50\%$ となる粒子径 $D_{50}$ を求めた。

【0066】(2) 比表面積

JIS K 6220により、BET一点法により求めた。

【0067】(3) 吸油量

JIS K 6220により求めた。

【0068】(4) シリカ含有率

熱分析装置TG/DTA(セイコー電子工業製TG/D TA320)を用いて、乾燥試料の空気中での熱分解後の残分率及び150°Cまでの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。測定条件は、空気中で昇温速度20°C/min、到達温度600°C、600°Cでの保持時間20分で行った。

$$【0069】\text{シリカ含有率}(\%) = \frac{\text{燃焼残分率}}{100 - (150\text{ }^{\circ}\text{C} \text{までの重量減少率})}$$

(5) 300%モジュラス、引張強度、伸び

JIS K 6301の引張応力試験法により測定した。

【0070】(6) 摩耗減量

アクロン式摩耗試験機を用い、予備擦り1000回後の重量と本擦り1000回後の重量の減量から求めた。

【0071】なお、本発明で用いたシリカは、以下の方法により合成した。

(シリカ合成方法) 温度調節機付きの1m<sup>3</sup>の反応容器に珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度: 10g/L、モル比: SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.43) 230Lを投入し、85°Cに昇温した。次いで、22w/v%硫酸73Lと珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度: 90g/L、モル比: SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.43) 440Lを同時に120分かけて投入した。10分間熟成後、22w/v%硫酸16Lを15分かけて投入した。上記反応は反応液温度を85°Cに保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液のpHが3.3のシリカスラリーを得た。これをろ過、水洗し、シリカ湿ケークとした。

【0072】得られたシリカの比表面積は、195m<sup>2</sup>/gであり、吸油量は210m<sup>1</sup>/100gであった。

【0073】実施例1

上記方法で合成したシリカ湿ケークを乾燥することなく用い、シリカ固形分濃度が13%になるように純水を混合し、さらに重量平均分子量が2万のポリジアリルメチルアンモニウムクロライドをシリカ固形分100重量部に対し3重量部混合し、ホモジナイザーを用いて10分間攪拌・粉碎し、シリカの水性懸濁液を得た。得られた水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は17μmであった。

【0074】次に、ゴム100重量部に対してシリカが200重量部になるように、シリカの水性懸濁液にSBRラテックス(固形分: 20%)を攪拌しながら添加した。

【0075】得られた混合液におけるゴムラテックス中のゴムの凝固割合は100%であった(ポリジアリルメチルアンモニウムクロライドの配合量はゴム100重量

部に対し6重量部)。

【0076】得られた混合液を噴霧乾燥装置にて、入口温度220°C、出口温度120°Cになるように混合液の供給量を調整しながら加熱された窒素ガスにより乾燥し、ゴムシリカ複合粉末(A)を得た。得られたゴムシリカ複合粉末(A)のシリカ含有率、平均粒子径(D<sub>50</sub>)を表1に記載した。

【0077】ゴムシリカ複合粉末(A)に表2に示す配合量になるように、SBR、シランカップリング剤

10 (KBE-846、信越化学工業社製)、パラフィンワックスおよびステアリン酸を添加し、バンバリーミキサー(東洋精機製 ラボプラストミル型式100C ミキサータイプB-250)を用いて、150°Cで3分混練し、ゴム組成物(A)を得た。このゴム組成物(A)に表2に示す配合量になるように、亜鉛華、老化防止剤(ノクラック6C、大内新興化学工業社製)、加硫促進剤(ノクセラーザCZ、大内新興化学工業社製)および硫黄を加えて、バンバリーミキサーを用いて70°Cで1分間混練し、ゴム組成物(B)を得た。このゴム組成物(B)を160°Cで15分間プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表3に示す。

【0078】実施例2

実施例1において、ポリジアリルメチルアンモニウムクロライドの代わりに、重量平均分子量が4万のポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、ゴムシリカ複合粉末(B)を得た。

【0079】なお、噴霧乾燥前の混合液におけるゴムラテックス中のゴムの凝固割合は100%であった(ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドの配合量はゴム100重量部に対し6重量部)。

【0080】得られたゴムシリカ複合粉末(B)のシリカ含有率、平均粒子径(D<sub>50</sub>)を表1に記載した。シリカ充填ゴム(B)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表3に示す。

【0081】実施例3

実施例1において、ポリジアリルメチルアンモニウムクロライドの代わりにセチルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、ゴムシリカ複合粉末(C)を得た。

【0082】なお、噴霧乾燥前の混合液におけるゴムラテックス中のゴムの凝固割合は80%であった(セチルトリメチルアンモニウムブロマイドの配合量はゴム100重量部に対し6重量部)。

【0083】得られたゴムシリカ複合粉末(C)のシリカ含有率、平均粒子径(D<sub>50</sub>)を表1に記載した。ゴムシリカ複合粉末(C)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表3に示す。

## 【0084】実施例4

実施例1において、ゴム100重量部に対してシリカ300重量部になるように、シリカの水性懸濁液にSBRラテックス（固形分：20%）を攪拌しながら添加した以外は実施例1と同様の操作を行い、ゴム-シリカ複合粉末（D）を得た。

【0085】なお、噴霧乾燥前の混合液におけるゴムラテックス中のゴムの凝固割合は100%であった（ポリジアリルメチルアンモニウムクロライドの配合量はゴム100重量部に対し9重量部）。

【0086】得られたゴム-シリカ複合粉末（D）のシリカ含有率、平均粒子径（D<sub>50</sub>）を表1に記載した。ゴム-シリカ複合粉末（D）は、表2に示す配合量になるように、各種添加剤を配合し、実施例1と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表3に示す。

## 【0087】比較例1

実施例1で使用したシリカ湿ケークを乾燥し、シリカ粉（A）とした。得られたシリカ粉（A）に表2に示す配合量になるように、SBR、シランカップリング剤（KB-E-846、信越化学工業社製）、パラフィンワックスおよびステアリン酸を添加し、バンバリーミキサー（東洋精機製 ラボプラスミル型式100C ミキサー・タイプB-250）を用いて150°Cで3分混練し、ゴム組成物（A）を得た。

【0088】このゴム組成物（A）に表2に示す配合量\*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2
シリカ充填量 (重量%)	66.3	67.2	65.8	73.2	65.4
平均粒子径 D <sub>50</sub> (μm)	220	210	220	220	210

【表2】

表2

	単位	実施例1~3 比較例2	実施例4	比較例1
ゴム-シリカ複合粉末	phr	75	68	—
SBR	phr	75	83	100
シリカ	phr	—	—	50
シランカップリング剤	phr	5	5	5
パラフィンワックス	phr	1	1	1
ステアリン酸	phr	2	2	2
亜鉛華	phr	4	4	4
老化防止剤	phr	1	1	1
加硫促進剤	phr	1.5	1.5	1.5
硫黄	phr	2	2	2

【表3】

\*になるように、亜鉛華、老化防止剤（ノクラック6C、大内新興化学工業社製）、加硫促進剤（ノクセラーC-Z、大内新興化学工業社製）および硫黄を加えて、バンバリーミキサーを用いて70°Cで1分間混練し、ゴム組成物（B）を得た。このゴム組成物（B）を160°Cで15分間プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

## 【0089】比較例2

実施例1で使用したシリカ湿ケークを用い、シリカ濃度が13%になるように純水を混合し、ホモジナイザーを用いて10分間攪拌・粉碎し、シリカの水性懸濁液を得た。得られた水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は17μmであった。

【0090】次に、ゴム100重量部に対してシリカが200重量部になるように、シリカの水性懸濁液にSBRゴムラテックス（固形分：20%）を攪拌しながら添加した。混合液におけるゴムラテックス中のゴムは全く凝固していなかった。得られた混合液を実施例1と同様に噴霧乾燥し、ゴム-シリカ複合粉末（E）を得た。

【0091】得られたゴム-シリカ複合粉末（E）のシリカ含有率、平均粒子径（D<sub>50</sub>）を表1に記載した。

【0092】このゴム-シリカ複合粉末（E）に実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

## 【0093】

## 【表1】

表3

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
300%モジュラス	MPa	19.6	19.7	18.5	18.5
引張り強度	MPa	29.1	29.0	27.8	28.5
伸び	%	420	400	410	390
摩耗減量	g	0.67	0.68	0.82	0.72

【表4】

表4

	単位	比較例1	比較例2
300%モジュラス	MPa	12.9	15.5
引張り強度	MPa	25.2	26.8
伸び	%	430	400
摩耗減量	g	1.10	1.00

【発明の効果】本発明のゴムーシリカ複合粉末は、アニオン系乳化剤を使用したゴムラテックス、シリカ及びカチオン性活性剤の混合液を噴霧乾燥して得られた複合粒子となることより、ゴムラテックス及びシリカの混合液を噴霧乾燥して得られる、従来のゴムーシリカ複合粉末と比較して、優れた引張強度や耐摩耗性を有するゴム\*

\*組成物を与えることができる。

【0094】従って、従来、シリカを使用する上での耐摩耗性や引張強度の不足が問題とされていたタイヤ等の用途において有効である。また、噴霧乾燥によって得ることができるため、大量生産も容易であり、その実用的価値は極めて高い。

**PAT-NO:** JP02003286369A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003286369 A  
**TITLE:** RUBBER-SILICA COMPOSITE POWDER  
**PUBN-DATE:** October 10, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
WATANABE, KAZUTAKA	N/A
YATABE, OSAMU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TOKUYAMA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2002091302

**APPL-DATE:** March 28, 2002

**INT-CL (IPC):** C08L021/00 , C08K009/04 ,  
C09C001/28 , C09C003/10

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber-silica composite powder showing excellent productivity, capable of shortening kneading time to obtain a rubber such as a silica-containing SBR or the like and capable of giving excellent tensile strength and abrasion resistance due to good dispersion of the silica in the rubber.

SOLUTION: The rubber-silica composite powder is a composite particle obtained by spraying a mixture of a rubber latex using an anionic emulsifier, silica and a cationic activator and drying it and preferably has an average particle diameter of 50 to 500  $\mu\text{m}$  measured by a vibrating screen method. The obtained rubber-silica composite powder may be kneaded as it is to give a rubber composition or it is kneaded with an unfilled rubber to produce a rubber composition having a silica content adjusted at a predetermined content.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO